

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520091151384

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钒氧化物膜的制备与表征及 Pd 基催化剂上
CH₄ 燃烧的模型催化研究

Interaction of VO_x with TiO₂(110) and Model Catalysis
Study of Methane Combustion over a Pd Foil

林 瑛

指导教师姓名: 陈明树 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 月

论文答辩日期: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席_____

评 阅 人_____

2012 年 月

厦门大学博士论文摘要库

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Interaction of VO_x with TiO₂(110) and Model Catalysis
Study of Methane Combustion over a Pd Foil**

By Ying Lin

Supervisor: Prof. Mingshu Chen

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

July, 2012

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 钒氧化物膜的研究现状	1
1.2.1 氧化物基底上的钒氧化物膜.....	2
1.2.2 金属单晶基底上的钒氧化物膜.....	4
1.3 Pd 基催化剂上 CH_4 催化燃烧的研究现状.....	6
1.4 催化反应中的振荡现象	8
1.4.1 CO 催化氧化的振荡现象.....	9
1.4.2 其他氧化反应的振荡现象.....	11
1.4.3 NO 催化还原的振荡现象.....	13
1.5 论文的构思与目的	14
1.6 论文的组成与概要	15
参考文献	16
第二章 实验部分	27
2.1 原料与试剂	27
2.2 仪器介绍	27
2.3 表面分析技术介绍	29
2.3.1 俄歇电子能谱 (AES)	29
2.3.2 低能电子衍射 (LEED)	31
2.3.3 高分辨电子能量损失谱 (HREELS)	32
2.3.4 反射吸收红外光谱 (RAIRS)	34
2.4 实验方法	35
2.4.1 钒氧化物膜的制备.....	35
2.4.2 钒氧化物膜的表面表征.....	35

2.4.3 Pd 催化 CH ₄ 燃烧的 RAIRS 表征	36
参考文献	37
第三章 钒氧化物膜的制备与表征	40
3.1 清洁 TiO ₂ (110)的表征	40
3.2 真空蒸着法制备 V/TiO ₂ (110)	42
3.2.1 钒与 TiO ₂ (110)的相互作用	42
3.2.2 O ₂ 对 V/TiO ₂ (110)相互作用的影响	44
3.2.3 V/TiO ₂ (110)的热稳定性	45
3.3 在 O ₂ 中蒸着制备 VO _x /TiO ₂ (110)	46
3.3.1 VO _x 与 TiO ₂ (110)的相互作用	46
3.3.2 VO _x /TiO ₂ (110)的热稳定性	48
3.4 VO _x /Mo(110)模型催化剂的制备与表征	51
3.4.1 Mo(110)单晶的氧化	51
3.4.2 表面 MoO _x /Mo(110)上钒氧化物膜的标定	55
3.4.3 体相 MoO _x /Mo(110)上钒氧化物膜的制备	56
3.5 本章小结	57
参考文献	59
第四章 多晶 Pd 金属片上 CH₄ 催化燃烧	62
4.1 Pd 金属片的氧化和还原	62
4.2 多晶 Pd 金属片上 CH ₄ 催化燃烧的振荡现象	65
4.3 本章小结	68
参考文献	69
第五章 结论	72
硕士期间发表论文目录	74
致谢	75

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Reserch on vanadium oxides films	1
1.2.1 Vanadium oxides films on oxides	2
1.2.2 Vanadium oxides films on metal single crystals	4
1.3 Reserch of methane combustion over Pd-based catalyst.....	6
1.4 Oscillatory kinetics in catalysis.....	8
1.4.1 Oscillations in catalytic CO oxidation	9
1.4.2 Oscillations in other oxidation reactions.....	11
1.4.3 Oscillations in catalytic NO reduction.....	13
1.5 Objectives of this thesis work.....	14
1.6 Outline of this thesis.....	15
References	16
Chapter 2 Experimental	27
2.1 Materials and Reagents	27
2.2 Description of experimental methods.....	27
2.3 Surface analytic technologies	29
2.3.1 Auger electron spectroscopy (AES).....	29
2.3.2 Low energy electron diffraction (LEED).....	31
2.3.3 High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)	32
2.3.4 Reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS)	34
2.4 Experimental methode.....	35
2.4.1 Preparation of vanadium oxides films	35
2.4.2 Characterization of vanadium oxides films	35
2.4.3 RAIRS characterization of methane combustion over Pd catalysts.....	36

References	37
Chapter 3 Preparation and characteriztion of vanadia	40
3.1 Clean and characterization of TiO₂(110)	40
3.2 Preparation of V/TiO₂(110) in UHV	42
3.2.1 Interaction between V and TiO ₂ (110)	42
3.2.2 Influence of O ₂ on V/TiO ₂ (110)	44
3.2.3 Thermal stability of V/TiO ₂ (110)	45
3.3 Preparation of VO_x/TiO₂(110)	46
3.3.1 Interaction between VO _x and TiO ₂ (110)	46
3.3.2 Thermal stability of VO _x /TiO ₂ (110)	48
3.4 Preparation and characterization of VO_x/Mo(110) model surfaces	51
3.4.1 Oxidation of Mo(110)	51
3.4.2 Preparation of vanadia on surface MoO _x /Mo(110)	55
3.4.3 Preparation of vanadia on bulk MoO _x /Mo(110)	56
3.5 Conclusions	57
References	59
Chapter 4 Methane combustion over Pd foil	62
4.1 The oxidation and reduction of Pd foil	62
4.2 The oscillatory behaviour of methane combustions over Pd foil	65
4.3 Conclusions	68
References	69
Chapter 5 General conclusions	72
List of publications	74
Acknowledgements	75

摘 要

从原子分子水平表征催化剂的结构和性质并与其催化性能相关联,建立可靠的构效关系,以及表征反应过程中催化剂的变化及表面活性物种一直是催化研究的重点和难点。基于超高真空技术的模型催化剂和表面分析技术帮助人们克服了许多相催化剂的复杂性和有限的表面表征手段,使人们得到了很多有用的信息,对催化剂的合成起到了一定的指导作用。本论文从 $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ 和 $\text{VO}_x/\text{Mo}(110)$ 模型催化剂的制备与表征及 Pd 片催化 CH_4 燃烧的振荡现象入手,采用各种原位表征手段探索氧化物模型催化剂的结构特征及催化过程中催化剂表面的变化。

TiO_2 负载的钒基催化剂在许多反应中都表现出很好的催化性能,如 NO_x 分解,碳氢化合物的选择氧化等。 TiO_2 促进催化性能的原因可能是 TiO_2 载体增加催化剂的比表面积、载体和 V_2O_5 之间的相互作用等。但是到目前为止, VO_x/TiO_2 之间相互作用的详细研究并不多, TiO_2 对 VO_x 的修饰作用以及反应的活性相等问题还存在争议。V 基 Mo 基催化剂也是化工生产中应用较广泛的一类催化剂,它们在部分氧化脱氢制烯烃上具有较好的催化性能。本文在 $\text{TiO}_2(110)$ 单晶和 $\text{Mo}(110)$ 单晶上制备了 VO_x 膜,采用 AES、LEED、HREELS 考察了 VO_x 膜的组成,结构及振动性质,同时也考察了 $\text{V}/\text{TiO}_2(110)$, $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ 的热稳定性,结果表明真空蒸着法制备的 $\text{V}/\text{TiO}_2(110)$ 界面发生明显的氧化还原作用,出现了 VO_x 和低价钛,并且金属 V 与表面 TiO_2 作用后表面的原子排列是无序的;暴露 O_2 后低价钛即被氧化回 +4 价,表面发生重构恢复到 (1×1) ;在 O_2 氛围中制备的 $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ 结构会随覆盖度的增加发生变化:覆盖度较低时,在界面处形成与 TiO_2 结构相同的 VO_2 ;随着 VO_x 覆盖度的增加,可能形成有较多缺陷位的 VO_2 。这种方法制备的 $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ 具有较多缺陷位,低温退火($\leq 325^\circ\text{C}$)可使结构变得更规整;当退火温度升高到 425°C 以上时,表面 VO_x 逐步分解,部分 VO_2 脱氧形成 V_2O_3 ; 725°C 退火后,大部分 VO_x 脱附。 $\text{Mo}(110)$ 单晶表面较活泼, O_2 在室温下就能在 $\text{Mo}(110)$ 单晶表面形成表面吸附 O: $\text{Mo}(110)-(m \times n)\text{-O}$;在 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 形成表面 $\text{MoO}_x/\text{Mo}(110)$;高于 500°C 时形成体相 $\text{Mo}_x\text{O}_y/\text{Mo}(110)$ 。体相 $\text{Mo}_x\text{O}_y/\text{Mo}(110)$ 热稳定性较好, 900°C 时才发生分解。金属 V 蒸着到 $\text{Mo}(110)$

单晶表面可能与之反应形成钼钒酸盐。

Pd 基催化剂上甲烷燃烧的活性表面仍存在争论, 研究 CH_4 催化燃烧的振荡现象可以帮助人们明确催化甲烷燃烧的活性 Pd 物种。本论文通过反射吸收红外光谱(RAIRS)原位观察测定多晶 Pd 片上 CH_4 催化燃烧发生振荡过程中 Pd 表面的氧化与还原, 及相应催化剂 Pd 片的温度和反应气体压力的变化, 结果表明 PdO 具有催化 CH_4 燃烧的活性。振荡产生的原因是 Pd 和 PdO_x 的周期性变化, 当反应气氛中 O_2 量充足时催化剂表面形成 PdO_x , 其催化 CH_4 氧化活性较高, O_2 被大量消耗, 反应池中 O_2 分压减小, PdO_x 逐渐被还原, 催化活性降低; O_2 在反应池中慢慢积累, O_2 分压增大, PdO_x 的量增加, 活性增大, 完成一个周期的振荡。

关键词: 模型催化; 钒氧化物膜; Pd 催化剂; CH_4 催化燃烧;

Abstract

In-situ characterizing a structure ~ activity relationship in an atomic or molecular level is key important yet very difficult for catalytic study. Model catalysis studies using many surface analysis techniques may help to overcome the complexity of a heterogeneous catalyst to better understand the catalytic processes. This thesis includes preparation and characterization of $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ and $\text{VO}_x/\text{Mo}(110)$ model catalysts, and *in-situ* study of the oscillation behaviour for methane oxidation over a palladium foil.

Titania supported vanadia has been used as catalysts for a number of industrial reactions, including selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by NH_3 and selective hydrocarbon oxidation. TiO_2 acts not only as a support to better disperse the catalytic active component, but also as a promoter to enhance catalytic activity and selectivity. However, the reseaches for the interation between VO_x and TiO_2 are scanty. The active sites and active oxygen species for a VO_x catalyst are still controversial. V-based and Mo-based catalysts are used for manufacturing many important chemicals, especially for selective oxidation of alkanes and alkenes. In the first part of the thesis work, we had studied model catalysts comprised of vanadium or vanadia deposited onto a $\text{TiO}_2(110)$ or $\text{Mo}(110)$ surface. The structures and physical chemistry properties of the $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ and $\text{VO}_x/\text{Mo}(110)$, as well as the interactions between V and TiO_2 and their thermal stability were investigated by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED). Deposition of metallic V onto a $\text{TiO}_2(110)$ surface resulted in charge-transfer from vanadium to titania at the interface in which the vanadium atoms were oxidized and the Ti^{4+} cations were reduced. When the above surface was exposed to O_2 , Ti^{3+} was oxidized back to Ti^{4+} , and the surface structure of (1x1) restored. $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(110)$ produced by reactive evaporation under O_2 atmosphere at room temperature may possess some defects, which becomes better ordered after

annealing. The structure of VO_x changed with the increase of VO_x coverage. The surface of the Mo (110) single crystal is very active. O_2 was dissociated adsorbed on a Mo surface. A surface MoO_x , MoO_x/Mo (110), forms at 300°C - 500°C . While bulk oxide, $\text{Mo}_x\text{O}_y/\text{Mo}$ (110), forms at above 500°C , which is stable when annealed in UHV condition. Metallic V deposited onto a Mo(110) surface formed molybdenum vanadate.

The active surface for methane oxidation over Pd catalysts is still disagreed in the literature. Studying the oscillation behaviour for methane oxidation over a palladium catalyst can help to distinguish the catalytic active surface. The second part of this thesis tried to identify the oxidation and reduction of a Pd surface using *in-situ* IRAS for the oscillation behaviour during methane oxidation. The results showed that Pd oxides are active for methane oxidation. The oscillatory behaviour correlated well with the surface changes. Under methane rich condition, if the O_2 partial pressure is higher enough, the Pd surface was oxidized, which is very active for CH_4 oxidation, resulting the significant decrease of the O_2 partial pressure. Upon decrease of the O_2 pressure, the Pd surface was reduce, the CH_4 oxidation rate decreased. Then the O_2 pressure started to build up, the surface was oxidized, the reaction rate increased.

Keywords: model catalysts; Vanadia; Pd catalyst; methane oxidation

第一章 绪论

1.1 引言

人们对多相催化已研究多年,但由于对催化剂的微观性质认识仍有限,催化剂如何将反应物分子转变为目标产物这一过程仍然有很多问题待解决,催化过程因此一直被人们视为“黑箱子”^[1]。多相催化剂表面的组成和形貌通常比较复杂,而且不同的制备方法和热处理都极大的影响催化剂的表面结构和催化性能,因此,准确表征催化剂表面的各种性质以及捕捉反应过程中催化剂表面的变化是催化研究的一个难点。而表面科学可以帮助人们从原子分子水平理解催化过程。表面科学是在超高真空(ultra high vacuum, UHV)条件下,采用多种现代表面科学研究手段表征规整的模型催化剂体系(包括金属单晶、氧化物单晶及氧化物薄膜等)的新的研究领域。经过 40 年的努力,模型催化的研究工作者获得了很多有用的信息,一些复杂的催化过程也逐步被认识了^[2, 3]。然而,模型催化和真实的催化过程是明显有差别的,真实的催化过程通常是在常压或高压中进行的,而且真实催化剂也比规整的单晶表面复杂的多。为了消除真实催化和模型催化之间所谓的“压力差异”(pressure gap)和“材料差异”(materials gap),人们设计了复杂的模型催化体系并使用一些能在高压下工作的表面科学仪器(如 XPS、IRAS、STM 等)以使模型催化更接近真实催化。

过渡金属及其氧化物具有很多优异的物理化学性质,广泛应用于各种催化剂的制备。本论文工作在 $\text{TiO}_2(110)$ 和 $\text{Mo}(110)$ 单晶基底上制备组成简单、形貌规整的钒氧化物模型催化剂,并通过各种表征手段明确催化剂结构和性质;同时也采用反射吸收红外光谱(RAIRS)原位跟踪多晶 Pd 片催化 CH_4 燃烧时催化剂表面状态的变化,为建立更为可靠的构效关系和研制高效的催化剂提供基础。

1.2 钒氧化物膜的研究现状

钒氧化物催化剂在化工生产和环境净化方面具有广泛应用,如 NO_x 分解^[4], 碳氢化合物的选择氧化^[5, 6], 丙烷氧化脱氢制丙烯^[7], 甲醇选择氧化制甲醛^[8]等。

在实际生产中, V_2O_5 是最常用的钒基催化剂^[9], 但是负载型的钒基催化剂比晶相的 V_2O_5 具有更好的催化性能。一般认为, 载体上负载一个单层以下的钒氧化物时具有最好的催化活性^[10], 这可能与表面钒氧物种(V-O-support)的数量有关^[11]。

钒氧化物是金属氧化物里比较复杂的一种, 它可以形成单一价态的氧化物, 如 VO, V_2O_3 , VO_2 和 V_2O_5 ; 也可以形成混合价态的氧化物, 如 $V_{2n}O_{5n-1}$ (Wadsley 相)及 V_nO_{2n-1} (Magnéli 相)。钒氧化物之所以复杂来自两个相互关联的因素: 一是 V 离子有多种不同的价态, 从 V^{2+} 到 V^{5+} ; 二是 V 离子可以有許多不同的配位方式, 表现出不同的几何结构, 如八面体, 五角锥形, 正四面体等, 能共用角、边和面。

研究钒氧化物膜具有重大的意义: 通过制备规整的钒氧化物膜, 从原子分子水平表征膜的结构, 并与其催化性能相关联, 有助于人们更好的认识构效关系, 指导催化剂的合成; 而且, 在金属或其他半导体单晶基底上制备钒氧化物膜可以避免钒氧化物不导电的问题, 从而允许多种现代表面科学仪器的使用; 制备的钒氧化物膜可能具有体相的钒氧化物所没有的新结构和性能。

1.2.1 氧化物基底上的钒氧化物膜

I. 氧化钛基底上的钒氧化物膜

近年来, 人们对 $TiO_2(110)$ 单晶负载的钒氧化物进行了一些研究^[12-34], 发现不同的制备条件可以得到不同价态的钒氧化物膜: VO^[26]、 V_2O_3 ^[20, 34]、 VO_2 ^[13, 18, 24, 29]和 V_2O_5 ^[35, 36]。VO_x 膜的制备方法主要包括在 O₂ 中蒸着法和后氧化法: Price^[20], Sambi^[34]和 Wong^[30]等在 O₂ 气氛中蒸着 V 制备了 V_2O_3 , 并用 LEED、AES、XPS、NEXAFS、XPD、HREELS 对其进行表征, 结果表明 V_2O_3 没有长程有序性, 但结构与金红石类似, 这种结构含有大量的氧空位, 属于 Magnéli 晶相; Guo 等^[14]同样采用了在 O₂ 中蒸着的方法制备了 VO_x/TiO₂(110), XPS 表明低于 1 ML 时在 TiO₂(110)单晶上生长的是 VO₂, 高于 1 ML 转变为 V_2O_3 , 但所制备 V_2O_3 的 HREELS 谱没有检测到归属于 V=O 双键的振动峰, 与多数金属单晶上制备的 V_2O_3 不同^[37-39]; Sambi^[18]和 Chang^[29]用后氧化法在 TiO₂(110)上制备了 VO₂, 当 VO₂ 覆盖度低于 9.6 ML 时, VO₂/TiO₂(110)的 HREELS 谱与 TiO₂ 的几乎相同,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库